

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-034791

(43)Date of publication of application : 07.02.2003

(51)Int.CI.

C09K 11/64
C08K 3/02
C08L101/00
C09K 11/62
H01L 33/00
H01S 5/02

(21)Application number : 2002-102831

(71)Applicant : LUMILEDS LIGHTING US LLC

(22)Date of filing : 04.04.2002

(72)Inventor : MUELLER GERD O

MUELLER-MACH REGINA B

(30)Priority

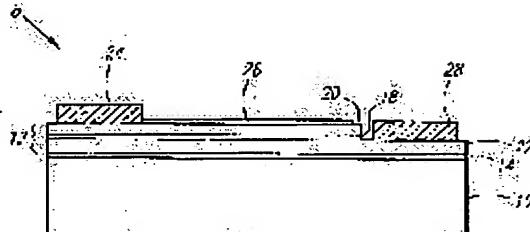
Priority number : 2001 827382 Priority date : 04.04.2001 Priority country : US

(54) FLUORESCENCE-CONVERTING LIGHT EMITTING DIODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a light emitting device based on a light emitting diode which device can overcome the defect of the conventional light emitting diode.

SOLUTION: There is provided a method for manufacturing the light emitting device, which comprises preparing a light emitting diode that radiates the primary light, and disposing adjacently to the light emitting diode the fluorescent substance, $(Sr_{1-u-v}Mg_uCa_vBa_x)(Ga_{2-y}Al_yIn_zS_4):Eu^{2+}$, that can absorb at least part of the primary light and radiate the secondary light having a wave length longer than that of the primary light. The composition of the fluorescent substance can be selected to determine the wave length of the secondary light. In one embodiment, the light emitting device comprises a fluorescent substance that is dispersed as fluorescent particles in another substance disposed in the circumference of the light emitting diode. In another embodiment, the light emitting device comprises a fluorescent substance that is affixed as a fluorescent film on to at least one surface of the light emitting diode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

FORM 1701 BLANK (USPTO)

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-34791

(P2003-34791A)

(43) 公開日 平成15年2月7日 (2003.2.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード* (参考)
C 0 9 K 11/64	C P C	C 0 9 K 11/64	C P C 4 H 0 0 1
C 0 8 K 3/02		C 0 8 K 3/02	4 J 0 0 2
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	5 F 0 4 1
C 0 9 K 11/62	C Q F	C 0 9 K 11/62	C Q F 5 F 0 7 3
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	C

審査請求 未請求 請求項の数30 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-102831(P2002-102831)

(22) 出願日 平成14年4月4日 (2002.4.4)

(31) 優先権主張番号 09/827382

(32) 優先日 平成13年4月4日 (2001.4.4)

(33) 優先権主張国 米国 (U.S.)

(71) 出願人 500507009

ルミレッズ ライティング ユーエス リ
ミテッドライアビリティ カンパニー
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
95131 サン ホセ ウエスト トリニティ
ル ロード 370

(72) 発明者 ゲルド オー ミューラー

アメリカ合衆国 カリフォルニア州
95132 サン ホセ スウェイガート ロ
ード 3491

(74) 代理人 100059959

弁理士 中村 稔 (外9名)

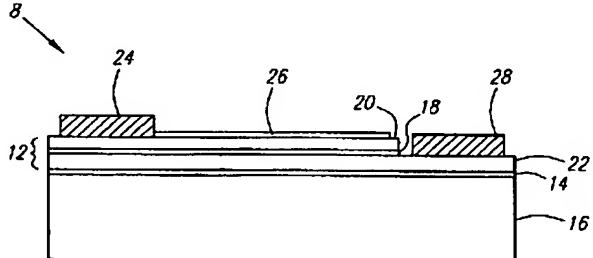
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光変換発光ダイオード

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、従来の発光ダイオードの欠点を克服する発光ダイオード・ベースの発光デバイスに関するものである。

【解決手段】 一次光を放射する発光ダイオードを準備し、一次光の少なくとも一部を吸収し、該一次光よりも長い波長を有する二次光を放射することができる ($S_{r-1-u-v-x}Mg_uCa_vBa_x$) ($Ga_{2-y-z}Al_yIn_zS_4$) : Eu^{2+} 蛍光物質を発光ダイオードに隣接して配置することを含む発光デバイスを製造する方法。蛍光物質の組成は、二次光の波長を決めるために選択ができる。一つの実施形態において発光デバイスは、発光ダイオードの周囲に配置される別の物質に蛍光粒子として分散される蛍光物質を含む。別の実施形態において発光デバイスは、発光ダイオードの少なくとも1つの表面に蛍光フィルムとして付着される蛍光物質を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一次光を放射する発光ダイオード、及び前記発光ダイオード表面の少なくとも一部に重り、前記一次光の少なくとも一部を吸収し、前記一次光の波長より長い波長を有する二次光を放射することができる ($S_{r_{1-u-v-x}Mg_uCa_vBa_z}$) ($Ga_{2-y-z}Al_yIn_zS_4$) : Eu^{2+} の蛍光物質、を含み、ここで、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq (u+v+x) \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 2$ 、 $0 \leq y+z \leq 2$ であることを特徴とする発光デバイス。

【請求項2】 前記発光ダイオードが、 $0 \leq r \leq 1$ 、 $0 \leq s \leq 1$ 、 $0 \leq t \leq 1$ 、及び $r+s+t=1$ である $Al_rIn_sGa_tN$ の物質を含む請求項1に記載の発光デバイス。

【請求項3】 前記発光ダイオードがレーザ・ダイオードである請求項1に記載の発光デバイス。

【請求項4】 前記一次光が、約380ナノメートルから約500ナノメートルの間の波長を有する請求項1に記載の発光デバイス。

【請求項5】 前記二次光が、約490ナノメートルから約610ナノメートルの間の波長を有する請求項1に記載の発光デバイス。

【請求項6】 前記蛍光物質が、吸収されない一次光の全出力が全放射二次光の全出力の約5%以下であるように前記一次光の必要部分を吸収することを特徴とする請求項1に記載の発光デバイス。

【請求項7】 前記蛍光物質が、前記発光ダイオードの少なくとも一部の周りに配置される別の物質に蛍光粒子として分散されることを特徴とする請求項1に記載の発光デバイス。

【請求項8】 前記蛍光粒子及び前記別の物質が、前記発光ダイオードの少なくとも1つの表面上に配置されることを特徴とする請求項7に記載の発光デバイス。

【請求項9】 前記別の物質が、エポキシ樹脂、アクリルポリマー、ポリカーボネート、シリコンポリマー、光学ガラス及びカルコゲナイトガラスから成る群から選択された物質である請求項7に記載の発光デバイス。

【請求項10】 前記別の物質が、前記一次光の波長において約1.5以上の屈折率を有する請求項7に記載の発光デバイス。

【請求項11】 前記別の物質が、前記一次光の波長において約2.1以上の屈折率を有する請求項7に記載の発光デバイス。

【請求項12】 前記蛍光物質が、前記発光ダイオードの少なくとも1つの表面上に光学的に均質な蛍光フィルムとして付着される請求項7に記載の発光デバイス。

【請求項13】 前記蛍光フィルムが、約2ミクロンから約20ミクロンの厚さである請求項12に記載の発光デバイス。

【請求項14】 前記発光ダイオードが基板層を含み、

前記蛍光フィルムが、前記基板層の少なくとも1つの表面上に付着される請求項12に記載の発光デバイス。

【請求項15】 発光デバイスを製造する方法であつて、

一次光を放射する発光ダイオードを設け、前記蛍光物質が前記一次光の少なくとも一部を吸収して前記一次光の波長より長い波長を有する二次光を放射できるように、前記発光ダイオード表面の少なくとも一部に重ねて、

($S_{r_{1-u-v-x}Mg_uCa_vBa_z}$) ($Ga_{2-y-z}Al_yIn_zS_4$) : Eu^{2+} の蛍光物質を設けて、ここで、

$0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq (u+v+x) \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 2$ 、 $0 \leq y+z \leq 2$ とする、ことを特徴とする方法。

【請求項16】 前記発光ダイオードが、 $0 \leq r \leq 1$ 、 $0 \leq s \leq 1$ 、 $0 \leq t \leq 1$ 及び $r+s+t=1$ である $Al_rIn_sGa_tN$ の物質を含む請求項15に記載の方法。

【請求項17】 前記発光ダイオードが、レーザ・ダイオードである請求項15に記載の方法。

【請求項18】 前記一次光が、約380ナノメートルから約500ナノメートルの間の波長を有する請求項15に記載の方法。

【請求項19】 前記二次光が、約490ナノメートルから約610ナノメートルの間の波長を有する請求項15に記載の方法。

【請求項20】 前記二次光の波長を決定するために u 、 v 、 x 、 y 及び z 値を選択することを更に含むことを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項21】 別の物質内に蛍光粒子として前記蛍光物質を分散すること、及び前記発光ダイオードの少なくとも一部の周りに前記別の物質を配置することを更に含むことを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項22】 前記別の物質が、エポキシ樹脂、アクリルポリマー、ポリカーボネート、シリコンポリマー、光学ガラス及びカルコゲナイトガラスから成る群から選択された物質である請求項21に記載の方法。

【請求項23】 前記別の物質が、前記一次光の波長において約1.5以上の屈折率を有する請求項21に記載の方法。

【請求項24】 前記別の物質が、前記一次光の波長において約1.8以上の屈折率を有する請求項21に記載の方法。

【請求項25】 前記蛍光粒子が前記一次光の必要部分を吸収し、吸収されない一次光の全出力が全放射二次光の全出力の約5%以下になるように、前記別の物質における前記蛍光粒子の濃度を選択することを更に含むことを特徴とする請求項21に記載の方法。

【請求項26】 前記一次光と前記二次光の混合色度を調整するために、前記他の物質における前記蛍光粒子の濃度を選択することを更に含むことを特徴とする請求項21に記載の方法。

【請求項27】 前記蛍光物質を、前記発光ダイオードの少なくとも1つの表面上に、光学的に均質な蛍光フィルムとして付着することを更に含むことを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項28】 前記蛍光フィルムが前記一次光の必要部分を吸収し、吸収されない一次光の全出力が全放射二次光の全出力の約5%以下になるように、前記蛍光フィルムの厚さを選択することを更に含むことを特徴とする請求項27に記載の方法。

【請求項29】 前記一次光と前記二次光の混合物の色度を調整するために、前記蛍光フィルムの厚さを選択することを更に含むことを特徴とする請求項27に記載の方法。

【請求項30】 前記フィルムを、約500度から約800度の温度で焼鈍することを更に含むことを特徴とする請求項27に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は一般に、発光デバイスに関し、より詳細には、蛍光変換発光ダイオードに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 発光ダイオード(LED)の発光スペクトルは通常、発光ダイオードの構造及びその構成物質の組成によって決まる波長のかなり狭い単一ピーク(ピーク波長)を表す。例えば、Al_xIn_yGa_zNベースの発光ダイオードの発光スペクトルは通常、約400ナノメートル(nm)から約590ナノメートルの波長でピークになり、通常、1/2最大値の全幅が約20ナノメートルから約50ナノメートルである。同様に、Al_xIn_yGa_zPベースの発光ダイオードの発光スペクトルは通常、約580ナノメートルから約660ナノメートルの波長でピークになり、通常、1/2最大値の全幅が約13ナノメートルから約30ナノメートルである。Al_xIn_yGa_zN及びAl_xIn_yGa_zPの表示において注意すべきは、0≤x≤1、0≤y≤1、0≤z≤1及びx+y+z=1ということである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 (例えば外部量子効率によって特徴づけられる) 約400ナノメートルから約660ナノメートルの間の波長で発光する最大効率の発光ダイオードは、現在のところ、Al_xIn_yGa_zN及びAl_xIn_yGa_zPベースの発光ダイオードである。しかしながら、いずれの型の発光ダイオードの効率も、発光ダイオードのピーク発光波長に強く依存している。具体的には、Al_xIn_yGa_zN及びAl_xIn_yGa_zPベースの発光ダイオードの効率は、約515ナノメートルから約590ナノメートルの間のピーク発光波長において広幅極小を示す。この広幅極小は、都合の悪いことに、人間の目の感度がピークになるスペクトル範囲を含

んでおり、発光ダイオードに関して、その他の多くの商業的に魅力ある応用開発を妨げている。

【0004】 Al_xIn_yGa_zNベースの発光ダイオードの別の欠点は、駆動電流の増加にともなって生じる発光の大きな青色偏移であり、これは特に、約510ナノメートルから約590ナノメートルの間のピーク発光波長を有する発光ダイオードにおいてみられる。この青色偏移は、例えば表示用において発光ダイオードの放射輝度を調節するのに用いられる駆動電流変調方法にとって極めて顕著なものとなり、結果として追加の費用で補填しなければならない。

【0005】 更に、従来のAl_xIn_yGa_zN及びAl_xIn_yGa_zPベースの発光ダイオードの別の欠点は、標準上は同一の製造条件の下で、かつ標準上は同一の方法によって作成されたものでも、発光ダイオードの発光特性がウエーハによって変化し、或いは同じウエーハ上の領域によって変化することにある。この可変性は、発光ダイオードの発光特性の感度、具体的には、例えば活性領域において有する多様な半導体層の組成及び厚さにおける小さな変異から生じる。この可変性の結果、狭いピーク波長範囲(ビン)のものについては高い生産収率を達成することが困難である。必要とされているものは、従来の発光ダイオードのこれら及びその他の欠点を克服する発光ダイオード・ベースの発光デバイスである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 発光デバイスを製造する方法は、一次光を放射する発光ダイオードを設けること、及び一次光の少なくとも一部を吸収し、一次光よりも長い波長を有する二次光を放射することができる(Sr_{1-u-v-z}Mg_uCa_vBa_x)(Ga_{2-y-z}Al_yIn_zS₄) : Eu²⁺の蛍光物質を該発光ダイオードに近接して配置することを含む。蛍光物質の組成、即ちu、v、x、y及びzの値は、二次光の波長を決めるために選択できる。一つの実施例では、発光ダイオードはAl_xIn_yGa_zN系物質を含む。別の実施例では、発光ダイオードはレーザ・ダイオードである。

【0007】 一つの実施形態においては、発光ダイオードは、発光ダイオードの周りに配置された別の物質内に蛍光粒子として分散された(Sr_{1-u-v-z}Mg_uCa_vBa_x)(Ga_{2-y-z}Al_yIn_zS₄) : Eu²⁺の蛍光物質を含む。蛍光粒子及びそれらが分散される物質は、発光ダイオードの1又はそれ以上の表面上の層として配置することができる。蛍光粒子が分散された物質は、例えば、エポキシ樹脂、アクリルポリマー、ポリカーボネート、シリコンポリマー、光学ガラス及びカルコゲナイトガラスを含む物質から選択されるが、それらに限定されるものではない。好ましくは、蛍光粒子が分散される物質は、約1.5以上の屈折率を有する。より好ましくは、屈折率は約2.1以上である。蛍光粒子の濃度は、一次光の所定割合を吸収し、それにより一次及び二次光

の混合色度を調整するために選択できる。

【0008】別の実施形態においては、発光デバイスは、発光ダイオードの1又はそれ以上の表面上に光学的に均質な蛍光フィルムとして付着される ($\text{Sr}_{1-u-v-x}\text{Mg}_u\text{Ca}_v\text{Ba}_x$) ($\text{Ga}_{2-y-z}\text{Al}_y\text{In}_z\text{S}_4$) : Eu^{2+} の蛍光物質を含む。蛍光フィルムは、例えば実質上、純粹な ($\text{Sr}_{1-u-v-x}\text{Mg}_u\text{Ca}_v\text{Ba}_x$) ($\text{Ga}_{2-y-z}\text{Al}_y\text{In}_z\text{S}_4$) : Eu^{2+} の蛍光物質のフィルムでよい。該蛍光フィルムの厚さは、一次光の所定割合を吸収し、それにより一次及び二次光の混合色度を調整するために選択できる。

【0009】本発明の実施形態による発光デバイスは、従来の $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_z\text{N}$ 及び $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_z\text{P}$ ベースの発光ダイオードが効率性において広幅極小を示すスペクトル範囲において効率的な光源であり、駆動電流の増大にともなう青色偏移をほとんど又は全く示さず、かつ、狭いピーク波長範囲において高い生産量をともなう製造ができる。

【0010】

【発明の実施形態】本発明の実施形態によると、ダイオード(一次光)から放射される青色又は紫外線は、それに応答して波長のより長い(二次)光を放射する Eu^{2+} がドープされた $\text{IIA-III A}_2\text{族}\text{S}_4$ の蛍光物質を励起する。ここで、「一次光」は、発光ダイオードによって放射される光を指し、「二次光」は、蛍光物質によって放射される光を指す。青色又は紫外線の一次光は、例えば、約320ナノメートル(nm)から約510ナノメートルの波長を有するものでよい。ここで、「IIA族」及び「IIIA族」は、Chemical Abstracts Serviceのナンバリング・システムに従った元素周期表の縦列を示す。

【0011】従来の蛍光物質は通常、イオン格子を含み、格子イオンがドープ剤により置換された無機結晶性ホスト物質を含む。ドープ剤は、励起放射線を吸収する際に放射することができる。好ましくは、ドープ剤は、励起放射線を強く吸収し、このエネルギーを、効率的に射出放射線に変換する。残念なことに、従来の蛍光物質のほとんどは、陰極線管及び蛍光光線について使用するように開発してきたものであり、ここでは、蛍光は、それぞれ、高エネルギー電子及び水銀放電による紫外線放射(254ナノメートルまで)によって励起される。そのため、従来の蛍光物質のほとんどは、青色又は紫外線放射発光ダイオードによる励起には適さない。

【0012】発明者らは、 Eu^{2+} がドープされた $\text{IIA-III A}_2\text{族}\text{S}_4$ の化合物、具体的には $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq (u+v+x) \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 2$ 、及び $0 \leq y+z \leq 2$ とした場合の ($\text{Sr}_{1-u-v-x}\text{Mg}_u\text{Ca}_v\text{Ba}_x$) ($\text{Ga}_{2-y-z}\text{Al}_y\text{In}_z\text{S}_4$) : Eu^{2+} 物質が、発光ダイオードからの青色及び紫外線放射を波長のより長い放射線に変換するための蛍

光物質として有利に採用できることを発見した。これらの物質のいくつかは、これまで、例えば、アルカリ土類硫化物の発光ドープ剤に関する結晶場理論の試験のために研究されてきた。これらの物質の吸収及び発光スペクトルのいくつかは、例えば、ここに参照として組み入れられる M. R. ダボロス等による Journal of Solid State Chemistry 誌 83 号 316-323 (1989 年) の「ストロンチウム及びバリウム、チオガレートにおける Eu^{2+} の発光」、同じく K. T. レティ等による Material Science and Engineering 誌 B 14 号 393-397 (1992 年) の「 $\text{Ms-Al}_2\text{S}_3$ のシステム ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 及びユーロピウムによりドープされたチオアルミネートの発光属性の調査」、同じく、T. E. ピータース等による Journal of the Electrochemical Society: Solid State Science and Technology の 1972 年 2 月号 230 ページにおける「チオガレート蛍光物質 Ce^{+3} 及び Eu^{2+} の発光及び構造特質—活性蛍光物質パート 1」によつて報告されている。これらの論文は又、($\text{Sr}_{1-u-v-x}\text{Mg}_u\text{Ca}_v\text{Ba}_x$) ($\text{Ga}_{2-y-z}\text{Al}_y\text{In}_z\text{S}_4$) : Eu^{2+} の物質が作成される合成過程についても報告している。

【0013】図 1 を参照すると、 SrGa_2S_4 : Eu^{2+} の励起スペクトル 2 は、約 500 ナノメートルから紫外線域に延びる。 CaGa_2S_4 : Eu^{2+} の励起スペクトル 3 は同様に、約 530 ナノメートルから紫外線域に延びる。具体的には、 SrGa_2S_4 : Eu^{2+} は、約 380 ナノメートルと約 480 ナノメートルの間の範囲で強い吸収性を示し、 CaGa_2S_4 : Eu^{2+} は約 380 ナノメートルと約 510 ナノメートルの間の範囲で強い吸収性を示す。そのため、 SrGa_2S_4 : Eu^{2+} 及び CaGa_2S_4 : Eu^{2+} は、 $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_z\text{N}$ ベースの発光ダイオードの射出光によって励起ができる。例えば、450 ナノメートル近辺でピークになる $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_z\text{N}$ ベースの発光スペクトル 4 は、 SrGa_2S_4 : Eu^{2+} の励起スペクトル 2 及び CaGa_2S_4 : Eu^{2+} の励起スペクトル 3 と実質的に重複する。その結果生じる SrGa_2S_4 : Eu^{2+} の発光スペクトル 5 及び CaGa_2S_4 : Eu^{2+} の発光スペクトル 6 は、それぞれが約 537 ナノメートル及び約 560 ナノメートルでピークになる。 SrGa_2S_4 : Eu^{2+} の発光スペクトル及び CaGa_2S_4 : Eu^{2+} の発光スペクトルは、両方共に 1/2 最大値の全幅が約 50 ナノメートルであり、緑色を射出する $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_z\text{N}$ ベースの発光ダイオードに匹敵する。

【0014】($\text{Sr}_{1-u-v-x}\text{Mg}_u\text{Ca}_v\text{Ba}_x$) ($\text{Ga}_{2-y-z}\text{Al}_y\text{In}_z\text{S}_4$) : Eu^{2+} の物質の光学的励起及び放射は、 Eu^{2+} 4 f の接地状態及び 5 d の一次励起状態の間の結晶場に強く従属した光学転移を介して発生す

る。このパリティによって生じる転移は、強い吸収、強い放射、急速な減衰を示す発光、及び高発光量子効率を生じさせる高い双極子による振動強度を有する。約90%以上の内部及び外部量子効率をこの物質によって達成することができる。

【0015】4f-5d光学転移の結晶場依存は、(図1に示すように)ストロンチウムの周期表総列II-Aのバリウム、カルシウム、マグネシウム又は別のイオンの部分的又は完全な置換、及びガリウムの周期表総列III-Aのアルミニウム、インジウム又は別のイオンの部分的又は完全な置換を有するSr_{1-x}Ca_xEu²⁺における発光スペクトルの偏移をもたらす。具体的には、Sr_{1-x}Ca_xEu²⁺における発光スペクトルのピーク波長は、ストロンチウムに対するマグネシウムの部分的又は完全な置換により約537ナノメートル(緑)から約510ナノメートル(青緑)に、及びストロンチウムに対するカルシウムの部分的又は完全な置換により約537ナノメートルから約560ナノメートルに、継続的に偏移ができる。ピーク波長は、ストロンチウムに対するバリウムの部分的又は完全な置換により約610ナノメートルまで偏移ができる。Sr_{1-x}Ca_xEu²⁺の発光スペクトルのピーク波長も、ガリウムに対するアルミニウムの部分的又は完全な置換により約537ナノメートルから約490ナノメートル(青緑)に、及びガリウムに対するインジウムの(0から約50%までの)部分的置換により約537ナノメートルから約610ナノメートルに、継続的に偏移ができる。かくして、本発明の実施形態により用いられる(Sr_{1-x}Eu_xMg_{1-y}Ca_yBa_z)(Ga_{2-y-z}Al_yIn_zS₄) : Eu²⁺の蛍光物質のピーク発光波長は、約490ナノメートルから約610ナノメートルまで連続的に調整可能である。

【0016】光学転移の結晶場依存は又、(図1に示すように)ストロンチウムに対する他のII-A族イオンの部分的又は完全な置換及びガリウムに対する他のIII-A族イオンの部分的又は完全な置換を有する広域Sr_{1-x}Eu_xCa_yBa_z : Eu²⁺の吸収スペクトルの偏移をもたらす。しかしながら、吸収スペクトルの偏移にもかかわらず、(Sr_{1-x}Eu_xMg_{1-y}Ca_yBa_z)(Ga_{2-y-z}Al_yIn_zS₄) : Eu²⁺の蛍光物質のほとんどは、例えば、Al_{1-x}In_yGa_zNベースの発光ダイオードからの青色又は紫外線放射によって励起される。

【0017】本発明の実施形態は、例えば、全体を参照によりここに組み入れる米国特許第6,133,589号に開示されているAl_{1-x}In_yGa_zNベースの発光ダイオード、及び本発明の譲受人に譲渡され、全体を参照によりここに組み入れる米国特許出願番号09/469、657号に開示されているAl_{1-x}In_yGa_zNベースのフリップチップのような青色又は紫外線光放射ダイオードを採用する。II-VI化合物半導体のような他の材料系に基づく青色及び紫外線光の放射発光ダイオードも

又、本発明の実施形態において採用可能である。

【0018】図2を参照すると、例えば、本発明の一つの実施形態は、Al_{1-x}In_yGa_zNベースの発光ダイオード8を採用する。発光ダイオード8は、緩衝層14上に配置され、次に基板16上に配置される多層エピタキシャル構造12を含む。基板16は、例えば、サファイア(酸化アルミニウム)又は炭化ケイ素から形成が可能である。エピタキシャル構造12は、p型の上部Al_{1-x}In_yGa_zN領域20と下部Al_{1-x}In_yGa_zN領域22の間に配置される活性領域18を含む。Al_{1-x}In_yGa_zN領域22は、n型及び/又はドープされていないAl_{1-x}In_yGa_zN層を含む。活性領域18は、Al_{1-x}In_yGa_zN層から形成される1又はそれ以上の量子井戸を含む。オームpコンタクト24及び金属層26は互いに、かつ上部Al_{1-x}In_yGa_zN領域20に、電気結合される。オームpコンタクト28は、下部Al_{1-x}In_yGa_zN領域22に電気結合される。コンタクト24及び28に対する適切な順バイアスの適用により、活性領域18に電子及び正孔の注入がなされることになる。活性領域18における電子及び正孔の放射線再結合は、光を生成する。一つの実施例においては、金属層26は、活性領域18により放射される光に対して半透明である。別の実施例においては、金属層26は、活性領域18により放射される光に高反射し、かつ発光ダイオード8は、サブマウントに面するコンタクト24及び28のフリップチップとして搭載される。Al_{1-x}In_yGa_zNの組成は発光ダイオード8の多様な層及び領域によって変化することが分るであろう。

【0019】図3を参照すると、本発明の一つの実施形態において蛍光変換発光ダイオード29は、発光ダイオード8のような発光ダイオードを含む。発光ダイオード8は反射カップ30内に配置され、該反射カップは又、(Sr_{1-x}Eu_xMg_{1-y}Ca_yBa_z)(Ga_{2-y-z}Al_yIn_zS₄) : Eu²⁺の蛍光粒子34が分散された実質上透明な物質32を含む。物質32及び蛍光粒子34は、発光ダイオード8の周囲に配置される。蛍光変換発光ダイオード29の作動において、発光ダイオード8により放射された青色又は紫外線一次光の少なくとも一部が、蛍光粒子34を励起し、該蛍光粒子34は、それに応答して波長がより長い二次光を放射する。反射カップ30は、蛍光粒子34に未吸収の一次光を反射して戻し、かくして、一次光の二次光への変換を高める。反射カップ30は又、二次光と未吸収の一次光の混合光を発光ダイオード8から離れる方向に向け、蛍光変換発光ダイオード29の光学的出力を形成する。

【0020】具体的には、Sr_{1-x}Eu_xMg_{1-y}Ca_yBa_z)(Ga_{2-y-z}Al_yIn_zS₄) : Eu²⁺の蛍光粒子34は、直径約0.5ミクロン(μm)から約10ミクロンまであり、約0.5原子パーセントから約6.0原子パーセントまでの濃度でEu²⁺によってドープされ

ている。蛍光粒子は、例えば、ダボロスら及びティラによって説明された方法、又は、例えば、英國のエセックス州ナゼイニングのフォスファー・テクノロジーズリミテッドから得られる方法によって合成されるものでよい。

【0021】物質32は、発光ダイオード8の青色又は紫外線の一次放射及び蛍光粒子34の二次放射に対して実質上透明な物質である。物質32は、有機又は無機でもよく、例えば、通常のエポキシ樹脂、アクリルポリマー、ポリカーボネート、シリコンポリマー、光学ガラス及びカルコゲナイトガラスを含むことができる。当業者であれば、物質32及び蛍光粒子34が、例えば、ここに参照として組み入れる米国特許第5、959、316号に開示されているものを含む多様な公知の方法によって、反射カップ32に配置されることを認識するであろう。

【0022】図3の実施形態においては、蛍光粒子34は通常、約5%から約35%の濃度、即ち物質32と蛍光粒子34の混合物100グラム(g)の重量が通常約5gから約35gの蛍光粒子を含む濃度で物質32に分散される。蛍光粒子34によって二次光に変換される一次光の割合は、部分的に、物質32の蛍光粒子の濃度、及び発光ダイオード8の周囲に配置された物質32と蛍光粒子34の混合物の量に依存する。例えば、図4A及び図4Bは、SrGa₂S₄:Eu²⁺の蛍光物質が約18%と約36重量%の濃度でそれぞれエポキシ樹脂に分散されている実質上同一の2つの異なる蛍光変換発光ダイオード29についての発光スペクトル36及び38を、それぞれ示す。図4Aにおける発光スペクトルは、約537ナノメートルで蛍光物質放射ピークを示すと共に、蛍光粒子によって吸収されず、変換されなかった発光ダイオードからの青色一次放射に対応して約480ナノメートルで明確なピークを示す。対照的に、図4Bの発光スペクトルは、約537ナノメートルで唯一の明確なピークを示すのみである。

【0023】通常、物質32の蛍光粒子34の濃度は、一次光の所望の割合を二次光に変換するために選択される。例えば、一つの実施形態において、蛍光粒子34の濃度は、蛍光変換発光ダイオード29(二次及び未吸収の一次光放射の合成)の光学出力が、例えば、Commission Internationale de l'Éclairage(CIE)の色度座標によって特定されるような所望の色度になるように選択される。当業者であれば、一次光の所望の割合を変換するのに適切な又は蛍光変換発光ダイオード29の光学出力の所望の色度に対応する蛍光粒子34の濃度は、蛍光粒子の試験濃度に対応する発光スペクトルを測定し、更に必要であれば濃度を調整することによって、経験的に決定することを認識するであろう。一つのある実施例において、蛍光粒子の濃度は、蛍光変換発光ダイオード29によって放射される光学出力(光)の約5%以下が発光ダイオ

ード8からの一次放射となるように選択される。別の実施例においては、蛍光変換発光ダイオード29によって放射された光学出力(光)の約1%以下が一次放射である。

【0024】一次光が蛍光粒子34によって二次光へ変換される効率は、部分的に、物質32の屈折率に依存する。具体的に、物質32の屈折率が蛍光粒子の屈折率以下である場合には、一次光の一部は蛍光粒子34によって発光ダイオード8に戻るよう拡散され、二次光に変換されないで再吸収される。蛍光粒子34の屈折率は、通常、約2.1から約2.4である。従って、一つの実施例において、物質32は、約1.5以上の屈折率、好ましくは約2.1以上の屈折率を有するものが選択される。この実施例においては、物質32は、例えばカルコゲナイトガラスである。

【0025】蛍光変換発光ダイオード29の発光スペクトルの二次光元素は、上述の(Sr_{1-u-v-x}Mg_uCa_vBa_x)(Ga_{2-y-z}Al_yIn_zS₄):Eu²⁺の蛍光粒子34の組成を変化することによって調整が可能である。一つの実施形態においては、(Sr_{1-u-v-x}Mg_uCa_vBa_x)(Ga_{2-y-z}Al_yIn_zS₄):Eu²⁺の蛍光粒子34は、蛍光変換発光ダイオード29(二次及び未吸収の一次光放射の合成)の光学出力が、例えば、Commission Internationale de l'Éclairage(CIE)の色度座標によって特定される所望の色度になるように選択される。当業者であれば、蛍光変換発光ダイオード29の光学出力の所望の色度に対応する蛍光粒子34の組成が、発光ダイオード8の発光特性に依存することを認識するであろう。適切な組成は、蛍光変換発光ダイオード29の発光スペクトルを蛍光粒子34の試験的な組成のために測定し、更に必要であれば該試験的組成を調整することによって、経験的に決定される。

【0026】一つの実施形態においては、蛍光粒子34の組成が選択され、ほぼ所望の色度を持った光学出力を有する蛍光変換発光ダイオード29を提供する。次に、組成が選択された後に、蛍光粒子34の濃度は、未吸収の一次放射の割合を変化させ、色度の微調整のために調整される。蛍光粒子の組成及び濃度は、例えば、所望の色度が達成されるまで、反復変化ができる。図5を参照すると、別の実施形態においては、蛍光変換発光ダイオード35は、上述の蛍光粒子34を含む蛍光層37が付着された発光ダイオード8を含む。実施形態のいくつかにおいて蛍光層37は、蛍光粒子34が分散された実質上透明な物質32を含む。他の実施形態において蛍光層37は、透明な物質32を含まない。蛍光層37は発光ダイオード8の上部及び側部に付着されたように示されているが、他の実施例における蛍光層37は、例えば、発光ダイオード8の上部表面にのみ付着される。また、図5において蛍光変換発光ダイオード35は反射カップ

30を含むようになっているが、他の実施例では、反射カップ30を含まない。

【0027】蛍光層37が付着させられる方法は、例えば、噴霧、スクリーン印刷、電気泳動、及びスラリへの浸漬等を含む。一つの実施例において蛍光層37は、本発明の譲受人に譲渡され、全体を参照としてここに組み入れた米国特許出願番号第09/688、053号において説明されているステンシル法により形成された等角蛍光層である。蛍光層37の蛍光粒子34の濃度及び組成は、一次光の所望割合を二次光へ変換し、蛍光変換発光ダイオード29に関連して上記で説明されたものと同様の方法によって所望の色度の光学出力を生成するために調整できる。

【0028】本発明の実施形態による蛍光変換発光ダイオードは、従来の $A_{1-x}In_yGa_zN$ 及び $A_{1-x}In_yGa_zP$ ベースの発光ダイオードに比較していくつかの利点を有する。具体的には、本発明の実施形態の蛍光変換発光ダイオードは、従来の $A_{1-x}In_yGa_zN$ 及び $A_{1-x}In_yGa_zP$ ベースの発光ダイオードが、効率性において広幅極小を示す約515ナノメートルから約590ナノメートルの範囲にある効率的な光源である。更には、一次放射の実質部分が二次放射に変換される本発明の実施形態の蛍光変換発光ダイオードは、従来の $A_{1-x}In_yGa_zN$ 発光ダイオードに比べて、増加する励起電流をともなう放射において、ほとんど又は全く青色偏移を示さない。加えて、本発明の実施形態による蛍光変換発光ダイオードは、従来の $A_{1-x}In_yGa_zN$ 及び $A_{1-x}In_yGa_zP$ ベースの発光ダイオードよりも波長範囲の狭いピークにおいて高い生産収率でもって製造ができ、しかも、標準上は同じ従来の発光ダイオードでは、発光特性の変動を伴っている。これら2つの利点は、本発明の実施形態による蛍光変換発光ダイオードの二次放射が、一次放射のピーク波長の変化に対して感度が低いことによる。

【0029】上述の蛍光粒子34の大きさは、光の可視波長の程度であるため、蛍光層37の蛍光粒子は通常、蛍光変換発光ダイオード29及び35によって放射された一次及び二次光を散乱させる。そのため、蛍光層37は通常、光学的に非均質であり、即ち光を散乱させるものである。光学的に均質な蛍光含有物質（実質上散乱性でない）層は、ここでは「蛍光フィルム」と呼ぶ。この蛍光フィルムは、例えば、実質上純粹な蛍光物質のフィルム、及び実質上透明な物質内に分散された光の可視波長よりも非常に小さい蛍光粒子を有するフィルムを含む。蛍光フィルムは又、蛍光変換発光ダイオードに組み込むことができる。図6を参照すると、例えば、本発明の別の実施形態において蛍光変換発光ダイオード40は、発光ダイオード8のような従来の発光ダイオード、及び発光ダイオード8の基板16上に付着された実質上純粹な $(Sr_{1-u-v-x}Mg_uCa_vBa_x)(Ga_{2-y-z}Al_yIn_zS_4)$ ：Eu²⁺の蛍光物質の薄い蛍光フィルム42を含む。様々な図における同様の参照番号は、様々な実施形態の同一部分を表す。

【0030】蛍光変換発光ダイオード40の作動において、発光ダイオード8の活性領域18によって放射される青色又は紫外線一次光の少なくとも一部は、蛍光フィルム42に入射されてこれを励起し、該フィルムは、応答して波長のより長い二次光を放射する。蛍光変換発光ダイオード40の光学出力は、蛍光フィルム42によって放射される二次光及び蛍光フィルム42によって転移される未吸収の一次光を含む。一つの実施例において、発光ダイオード8はフリップチップ発光ダイオードであり、金属層26は活性領域18によって放射される光に対して高度の反射性を有し、したがって、蛍光フィルム42への入射一次光の量を増加する。

【0031】一つの実施例において蛍光フィルム42は、発光ダイオードのウエーハから発光ダイオード8のような個別の発光ダイオードへの切り出しに先立ち、基板16上に付着される。好ましくは、蛍光フィルム42は、エピタキシャル構造12の成長後及びコンタクト24、28及び金属層26の付着後に、基板16上に付着される。しかしながら、場合によっては、蛍光物質の付着過程の間にエピタキシャル構造12が損傷されることを避けるために、エピタキシャル構造12の成長に先立ち、基板16上に蛍光フィルム42を付着することが必要になる。

【0032】本発明の実施形態においては、蛍光フィルム42は、例えば、薄膜電界発光表示の産業において薄い蛍光フィルムを付着させるために用いられている従来の方法によって、基板16上に付着されてもよい。こうした周知及び従来方法には、例えば、電子ビーム蒸着、熱蒸着、無線周波数スパッタリング（rfスパッタリング）、反応性無線周波数rfマグネットロン・スパッタリング、及び金属有機化学蒸着（MOCVD）がある。当業者であれば、例えば、フィルム42が付着される発光ダイオードのウエーハを、付着工程中に偏心円状に回転させることによって、蛍光フィルム42の組成及び厚さの均質性について改善できることを認識するであろう。

【0033】一つの実施形態において蛍光フィルム42は、所望の $(Sr_{1-u-v-x}Mg_uCa_vBa_x)(Ga_{2-y-z}Al_yIn_zS_4)$ ：Eu²⁺の蛍光物質について従来のrfスパッタリングによって基板16上に付着される。選択済み $(Sr_{1-u-v-x}Mg_uCa_vBa_x)(Ga_{2-y-z}Al_yIn_zS_4)$ ：Eu²⁺の蛍光物質は、具体的には発光ダイオードのウエーハよりも幾分大きい直径を有し、通常基板16から約5cmから約10cmのところに位置するターゲットに圧入され、アルゴンを含む雰囲気で基板16上にスパッタリングされる。

【0034】別の実施形態において、蛍光フィルム42は、全体をここに組み入れたApplied Phys

ics Letters 63号、1954-1956(1993年)に掲載のP.ベナウル等による「IIA-III₂族S₄三元組成:フルカラー薄膜フィルム電界発光表示のための新ホスト・マトリックス」に記載されているような従来の反応性rfマグネットロン・スペッタリング法によって、基板16上に付着される。この実施形態においては、スペッタリング目標は、付着過程中に所望の(Sr_{1-u-v-x}Mg_uCa_vBa_x)(Ga_{2-y-z}A_{1-y}In_zS₄):Eu²⁺の蛍光物質が合成されるいくつかの先駆物質粉末の混合物から作成される。例えば、一つの実施例においてSrGa₂S₄:Eu²⁺の蛍光フィルム42は、3つの先駆物質部分が所望の蛍光組成を供するために選択されるSrS、Ga₂S₃及びEuSの混合物から作成される目標の従来型rfマグネットロン・スペッタリングによって、基板16上に成長がなされる。この実施形態においては、付着は通常、アルゴンガス及び約1モル%から約3モル%のH₂Sを含む雰囲気で発生する。一つの実施例において、rfスペッタリング又は反応性rfマグネットロン・スペッタリングによる付着後に、蛍光フィルム42は、例えば、約500°Cから約800°Cの温度で焼なましされる。焼なまし工程は通常、蛍光フィルム42の結晶性を高める。

【0035】当業者であれば、付着工程は、通常、蛍光フィルム42の厚さを通常約2ミクロンから約20ミクロンに制御するために調節ができるることを認識できるであろう。蛍光フィルム42の厚さは、一次光の所望の割合を二次光に変換するために選択できる。一つの実施例において蛍光フィルム42の厚さは、蛍光変換発光ダイオード40により放射される光出力(光)の約5%以下が発光ダイオード8からの一次放射であるように選択される。別の実施例においては、蛍光変換発光ダイオード40により放射される光出力(光)の約1%以下が一次放射である。

【0036】蛍光変換発光ダイオード40の発光スペクトルの二次光成分は、蛍光フィルムの(Sr_{1-u-v-x}Mg_uCa_vBa_x)(Ga_{2-y-z}A_{1-y}In_zS₄):Eu²⁺の物質の組成を変化することによって調整が可能である。一つの実施形態において蛍光フィルム42の組成及び厚さは、蛍光変換発光ダイオード40の光出力(二次及び未吸収の一次光の合成)が所望の色度となるように選択される。

【0037】図6は、発光ダイオード8の基板12上に付着される蛍光フィルム42を示すが、他の実施形態において蛍光フィルムは、発光ダイオード8の別の部分に付着される。例えば、図7において蛍光変換発光ダイオード44は、この実施例の半透明である金属層26上に付着される(Sr_{1-u-v-x}Mg_uCa_vBa_x)(Ga_{2-y-z}A_{1-y}In_zS₄):Eu²⁺の蛍光フィルム46を含む。別の実施例において金属層26は蛍光変換発光ダイオード44に存在せず、蛍光フィルム46は、例えば、

上部A₁,In_yGa_zN領域20上に配置される。

【0038】別の実施形態において、発光ダイオードのウエーハは、蛍光フィルムの付着に先立ち単品にされる。したがって、蛍光フィルムは、発光ダイオードダイ側部に付着可能である。発光ダイオードの金型上部と同様側部への蛍光フィルムの付着は、発光ダイオードダイの側部を介して漏出する一次光が蛍光フィルムによって変換されるので、一次光が二次光に変換される効率性が高まる。例えば、図8を参照すると、蛍光変換発光ダイオード48は、発光ダイオード8及び発光ダイオード8の上部表面及び側部表面上に付着された蛍光フィルム50を含む。図8の例では、蛍光変換発光ダイオード48は、半田塊54によりサブマウント52上にフリップチップとして搭載される。

【0039】蛍光変換発光ダイオード44及び48は、上述の蛍光変換発光ダイオード40と同様に作動する。蛍光変換発光ダイオード44の光出力は、蛍光フィルム46によって放射される二次光、及び蛍光フィルム46によって放射される未吸収の一次光を含む。蛍光変換発光ダイオード48の光出力は、蛍光フィルム50によって放射される二次光、及び蛍光フィルム50によって放射される未吸収の一次光を含む。蛍光フィルム46及び50の厚さ及び組成は、一次光の所望の割合を二次光に変換し、蛍光変換発光ダイオード40に関する上述のものと同様の方法により、所望の色度の光学出力を生成するために調整ができる。

【0040】本発明の実施形態における(Sr_{1-u-v-x}Mg_uCa_vBa_x)(Ga_{2-y-z}A_{1-y}In_zS₄):Eu²⁺の蛍光フィルムを含む蛍光変換発光ダイオードは又、本発明における(Sr_{1-u-v-x}Mg_uCa_vBa_x)(Ga_{2-y-z}A_{1-y}In_zS₄):Eu²⁺の(例えば別の物質中に分散された)光散乱性蛍光粒子を採用する蛍光変換発光ダイオードに関しても上述の利点を提供する。本発明は、特定の実施形態について記載されているが、本発明は特許請求の範囲にある全ての変更及び修正を含むものである。例えば、本発明による蛍光変換発光ダイオードは、半導体のレーザ・ダイオードを含む。また、本発明による蛍光変換発光ダイオードは、例えば、反射金属層、分布プラグ反射器に含まれる層、及び光学干渉フィルターに含まれる層のようないくつかの層の組合せを有する。これらの層及び基板を含むことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】SrGa₂S₄:Eu²⁺の励起及び発光スペクトル、CaGa₂S₄:Eu²⁺の励起及び発光スペクトル及びA₁,In_yGa_zNベースの発光スペクトルの重複を示す。

【図2】本発明の実施形態において採用される発光ダイオードの略図である。

【図3】本発明の実施形態における蛍光粒子を含む蛍光変換発光ダイオードの略図である。

【図4 A】本発明の実施形態における蛍光粒子を含む蛍光変換発光ダイオードの発光スペクトルを示す。

【図4 B】本発明の実施形態における蛍光粒子を含む蛍光変換発光ダイオードの発光スペクトルを示す。

【図5】本発明の別の実施形態における蛍光粒子を含む蛍光変換発光ダイオードの略図である。

【図6】本発明の別の実施形態における蛍光フィルムを含む蛍光変換発光ダイオードの略図である。

【図7】本発明の別の実施の形態における蛍光フィルムを含む蛍光変換発光ダイオードの略図である。

【図8】本発明の別の実施形態における蛍光フィルムを含む蛍光変換発光ダイオードの略図である。

【符号の説明】

8 発光ダイオード

12 エピタキシャル構造

14 緩衝層

16 基板

18 活性領域

20 上部 $A_{1-x} I_{x} N_{y} G_{a_z} N$ 領域

22 下部 $A_{1-x} I_{x} N_{y} G_{a_z} N$ 領域

24 オーム p コンタクト

26 金属層

28 コンタクト

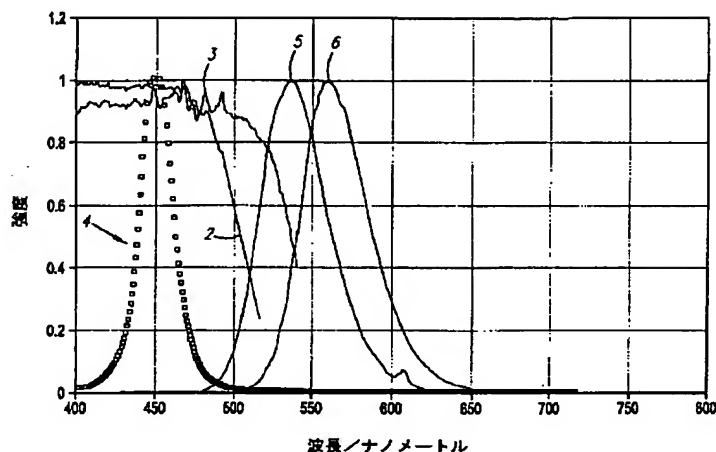
29 蛍光変換発光ダイオード

30 反射カップ

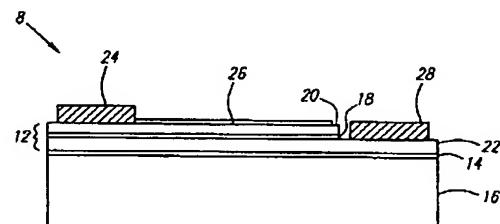
32 透明物質

34 蛍光粒子

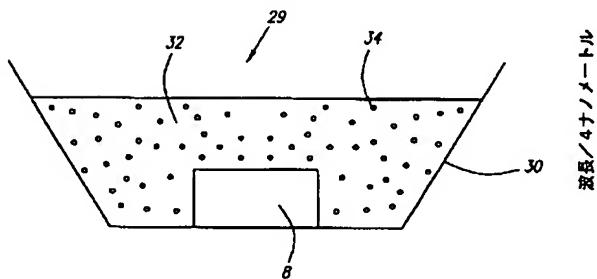
【図1】



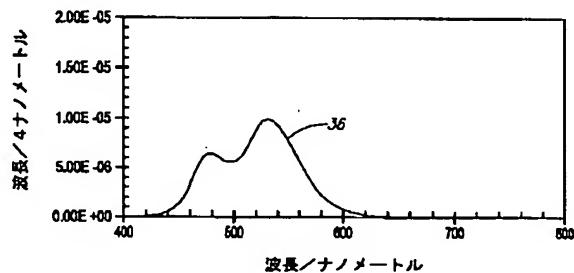
【図2】



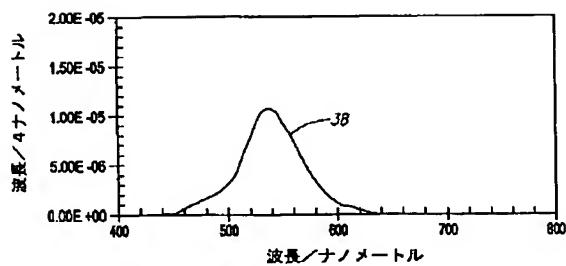
【図3】



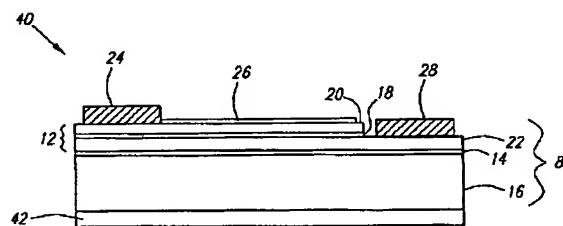
【図4 A】



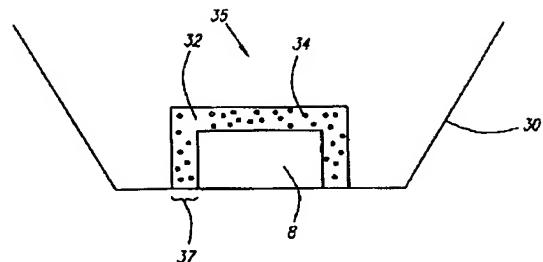
【図4B】



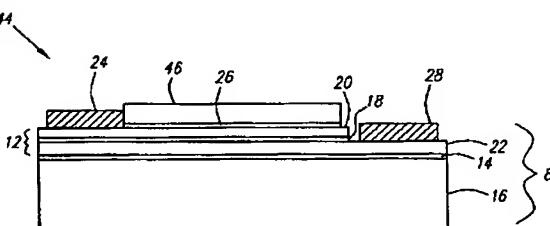
【図6】



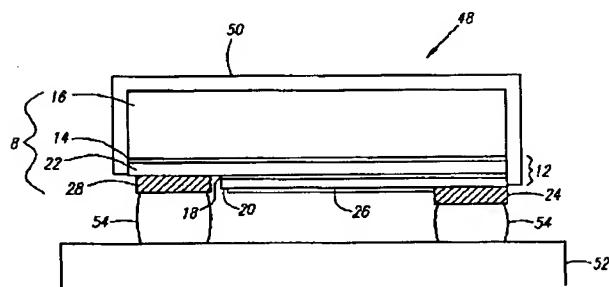
【図5】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H 01 L 33/00
H 01 S 5/02

識別記号

F I

H 01 L 33/00
H 01 S 5/02

テ-マコード(参考)

N

(72) 発明者 レジーナ ビー ミューラー-マッハ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
95132 サン ホセ スウェイガート ロ
ード 3491

(11) 2003-34791 (P2003-3+B纖

Fターム(参考) 4H001 CA02 XA07 XA12 XA13 XA16
XA20 XA31 XA38 XA49 XA56
YA63
4J002 BG001 CD001 CG001 CP031
DC00 FB076 FD206 GQ00
5F041 AA10 AA11 AA41 CA33 CA34
CA40 CA46 CA77 CB36 DA04
DA09 DA20 DA44 DA45 FF01
5F073 AA73 AA89 AB17 BA09 CA02
CA11 CB04 CB05 DA35 EA04
EA29

THIS PAGE BLANK (USPTO)